

mt

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : D01F 2/00, 13/02		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/17425
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	30. März 2000 (30.03.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/02977 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. September 1999 (14.09.99) (30) Prioritätsdaten: 198 42 557.0 17. September 1998 (17.09.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AL- CERU SCHWARZA GMBH [DE/DE]; Breitscheidstrasse 103, D-07407 Rudolstadt (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUER, Ralf-Uwe [DE/DE]; Am Anger 9, D-07407 Rudolstadt (DE). NIEMZ, Frank-Günter [DE/DE]; An der Brücke 19, D-07407 Rudolstadt (DE). (74) Anwalt: FECHNER, J.; Im Broeltal 118, D-53773 Hennef (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, ID, IN, JP, KR, LK, LS, MX, NO, PL, RU, SG, TR, US, VN, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>	
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CELLULOSIC FORMS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG CELLULOSISCHER FORMKÖRPER (57) Abstract The invention relates to a method for producing cellulosic forms, especially fibres and filaments, by a) dissolving cellulose in an aqueous solution of a tertiary amine oxide, especially N-methylmorpholine-N-oxide, and b) extruding the cellulose solution through a moulding tool, over an air gap and into a precipitating bath, the forms separating out. The cellulose solution and/or the precipitating bath contain a tenside. The method is characterised in that step b) is carried out with a cellulose solution and/or precipitating bath tenside content (c) in the region of 100 ppm > c ≥ 5ppm and an air gap width of between 2 and 20 mm. The inventive method avoids any deterioration or considerable fluctuations in the physical textile properties of the spun fibres or filaments in spite of the reduced width of the air gap. (57) Zusammenfassung Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper, insbesondere von Fasern und Filamenten, durch a) Auflösen von Cellulose in einer wässrigen Lösung eines tertiären Aminoxids, insbesondere des N-Methylmorpholin-N-oxids, und b) Extrudieren der Celluloselösung durch ein Formwerkzeug über einen Luftspalt in ein Fällbad unter Ausfällung der Formkörper, wobei die Celluloselösung und/oder das Fällbad ein Tensid enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man in der Stufe b) mit einem Tensidgehalt (c) der Celluloselösung und/oder des Fällbads in dem Bereich 100 ppm > c ≥ 5 ppm und mit einer Luftspaltbreite in dem Bereich von 2 bis 20 mm arbeitet. Trotz der verringerten Luftspaltbreite werden Verschlechterungen oder grössere Schwankungen der textilphysikalischen Eigenschaften der ersponnenen Fasern oder Filamente vermieden.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper, insbesondere von Fasern und Filamenten, durch

- a) Auflösen von Cellulose in einer wässrigen Lösung eines tertiären Aminoxids, insbesondere des N-Methylmorpholin-N-oxids (NMMO), und
- b) Extrudieren der Celluloselösung durch ein Formwerkzeug über einen Luftspalt in ein Fällbad unter Ausfällung der Formkörper, wobei die Celluloselösung und/oder das Fällbad ein Tensid enthält.

Bekanntlich ist bei der Fasererspinnung die Gefahr der gegenseitigen Kontaktierung der Lösungsstrahlen im Luftspalt und der Verklebung einzelner Fasern umso größer, je größer der Abstand der Düse von der Fällbadoberfläche ist. Dieser Tendenz kann man durch Verringerung der Lochdichte der Spinn Düse entgegenwirken, jedoch wird dadurch die Wirtschaftlichkeit beeinträchtigt. Bei der Fasererspinnung mit großen Luftspaltbreiten ist es bekannt, durch Zusätze zur Spinnlösung dieser Verklebungsgefahr zu begegnen und die Spinnbarkeit zu verbessern. So ist aus DD 218 121 der Zusatz von Polyalkylenether zur Celluloselösung bekannt, wobei mit Luftspaltbreiten von 150 mm gearbeitet wird. Nach DD 286 001 wird bei der Herstellung der Spinnlösung ein Tensid zugesetzt, um die Gleichmäßigkeit und Feinheit des Fadens zu erhöhen. Aus WO 95/16063 ist ein Spinnverfahren bekannt, bei dem zur Verringerung der Fibrillierungsneigung der ersponnenen Fasern dem Fällbad und/oder der Spinnlösung Tenside zugesetzt werden. Dabei liegt die Tensidkonzentration im Fällbad bei mindestens 100 Masse-ppm und in der Spinnlösung bei mindestens 250 Masse-ppm. Die Luftspaltbreite beträgt 40 mm.

Zur Vermeidung der bei großen Luftspaltbreiten auftretenden Mängel und zur Erhöhung der Lochdichte der Spinn Düse ist es bekannt,

- 2 -

den Spinnprozess mit kleineren Spaltbreiten durchzuführen. So ist aus EP 0 574 870 die Erspinnung von Cellulosefasern nach dem Aminoxid-Verfahren mit Verzug der Lösungsstrahlen in einem Luftspalt einer Breite in dem Bereich von 2 bis 20 mm und mit Abzug durch einen Spinntrichter bekannt. Bei diesen kleinen Spaltbreiten zeigt sich, daß mit abnehmender Spaltbreite bestimmte textilphysikalische Werte der ersponnenen Faser beeinträchtigt werden und die Kardierung zu unbefriedigenden Produkten führt. Die Folge ist, daß die an sich erwünschte Verringerung der Spaltbreite durch die Minderung der Produktqualitäten begrenzt wird.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung cellulosischer Formkörper nach dem Aminoxid-Verfahren, bei dem die oben genannten, durch die Verengung des Luftspalts bedingten Beeinträchtigungen der Produktqualität vermieden werden. Insbesondere soll die Luftspaltbreite gegenüber den bekannten Verfahren verringert werden, ohne daß es dadurch zu Verschlechterungen oder größeren Schwankungen einzelner textilphysikalischer Eigenschaften der ersponnenen Fasern oder Filamente kommt. Ziel des Verfahrens ist auch eine Erhöhung der Lochdichte, ohne daß es im Luftspalt zu Verklebungen der Kapillaren kommt. Schließlich sollen die ersponnenen Fasern eine bessere Eignung für die Kardierung aufweisen.

Diese Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man in der Stufe b) mit einem Tensidgehalt c der Celluloselösung und/oder des Fällbades in dem Bereich $100 \text{ Masse-ppm} > c \geq 5 \text{ Masse-ppm}$ und mit einer Luftspaltbreite in dem Bereich von 2 bis 20 mm arbeitet. Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei dem erfindungsgemäßen Tensidzusatz die Luftspaltbreite, bei der noch keine Beeinträchtigung der Qualität der Fasern/Filamente oder anderen Formkörper beobachtet wird, erheblich verringert werden kann. Die minimale Spaltbreite, bei der noch keine Beeinträchtigung der textilphysikalischen Werte beobachtet wird, kann um etwa 33 bis 50% verringert werden, so beispielsweise von 6 mm auf 3 mm.

Vorzugsweise extrudiert man die Celluloselösung durch ein Formwerkzeug mit einer Lochdichte in dem Bereich von 1,8 bis 20 mm⁻². Insbesondere liegt die Lochdichte in dem Bereich von 2,0 bis 15 mm⁻². Damit kann im Vergleich zu dem Verfahren nach EP 0 574 870 bei der gleichen Luftspaltbreite eine erhebliche Steigerung der Lochdichte ohne Beeinträchtigung der Faserqualität erreicht werden.

Nach der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt der Tensidgehalt c in dem Bereich von 8 bis 70 Masseppm. Insbesondere arbeitet man in der Celluloselösung mit einem Tensidgehalt c in dem Bereich von $70 > c \geq 30$ ppm. Die Luftspaltbreite liegt vorzugsweise in dem Bereich von 2 bis 8 mm. Der gegenseitige Abstand der Lösungsstrahlen am Ausgang des Formwerkzeugs kann ebenfalls verringert werden. Er liegt vorzugsweise in dem Bereich von 0,22 bis 0,7 mm, insbesondere bei 0,5 bis 0,6 mm. Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann daher die Produktivität erhöht werden.

Nach der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man das Tensid vor der Stufe a) der Cellulose oder in der Stufe a) oder zwischen den Stufen a) und b) zu. Das Tensid kann daher schon in den Stufen der Zellstoffvorbereitung oder Lösungsherstellung eingeführt werden. Dabei kann der Tensidzusatz gleichzeitig mit dem Zusatz anderer Hilfsstoffe erfolgen, die ohnehin in den Prozess eingebracht werden, wie z.B. Stabilisatoren.

Bei einer anderen Ausführungsform setzt man das Tensid in oder nach der Stufe b) zu. Das Tensid kann beispielsweise in Form von Aerosolen in den Luftspalt zwischen dem Formwerkzeug und dem Fällbad eingedüst werden. Das Tensid kann auch dem Fällbad selbst oder bei der Aufarbeitung des Fällbades zugefügt werden.

Vorzugsweise wird ein nichtionogenes Tensid eingesetzt. Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise Fettsäure- oder Fettalkoholpolyetheroxide und Saccharosefettsäureester. Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Fettsäureamin- oder Fettsäurealkylaminverbindungen, Fettsäureglyceridsulfate,

N-(C₁₀₋₂₀-acyl)sarcosin-Salze, Fettsäuresulfosuccinate und -amidsulfosuccinate, Fettalkoholsulfate und die ethoxylierten Derivate dieser Verbindungen. Kationische Tenside, die sich eignen, sind beispielsweise quaternäre (C₁₀₋₂₀-alkyl)ammoniumverbindungen. Geeignete amphotere Tenside sind beispielsweise N-(C₁₀₋₂₀-alkyl)- β -aminopropionate und Fettsäure-imidazolin-Derivate.

Vorzugsweise regeneriert man das Fällbad aus der Stufe b) zu einem gereinigten wasserhaltigen Aminoxid, das in Stufe a) wieder eingesetzt wird. Dabei kann das im Fällbad enthaltene Tensid ebenfalls recycelt werden, wenn es unter den chemischen und thermischen Bedingungen der Regeneration und der Stufe a) beständig ist. Wenn dies nicht der Fall ist, kann man das zugesetzte Tensid im Zuge der Regeneration des Fällbads von der Aminoxidlösung abtrennen und in der Stufe b) wieder einsetzen. Das zur Abtrennung benutzte Verfahren hängt u.a. von der Art des Tensids ab. Die Abtrennung kann z.B. mit Hilfe einer Ionenaustauschermembran, einer Umkehrosmosemembran oder durch Wasserdampfdestillation erfolgen. Wenn das Tensid mit dem Aminoxid recycelt wird, darf es das Einsetzen der Aminoxidzersetzung oder des Celluloseabbaus nicht fördern und die Temperatur, bei der dies eintritt, nicht herabsetzen. Außerdem sollte das Lösevermögen des Aminoxids bzw. seines Hydrats gegenüber Cellulose nicht verringert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nun an Hand der Beispiele und Vergleichsbeispiele näher erläutert.

Vergleichsbeispiel 1

Eine 12%-ige Celluloselösung in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat (NMMO-MH) wurde bei einer Temperatur von 85 °C mit einer Spinnengeschwindigkeit von 30 m/min aus einem wässrigen Fällbad mit 20 Masse-% NMMO ersponnen. Es wurde eine Düse mit einem Lochabstand von 0,6 mm und einer Lochdicke von 2,77 mm⁻² benutzt. Der Luftspalt

wurde dabei so lange verringert, bis sich eine merkliche negative Beeinflussung einstellte. Diese wurde bei einer Spaltbreite von 6 mm festgestellt und zeigte sich u.a. durch Störung des Spinnvorgangs infolge von entstehenden Turbulenzen, was letztendlich zum Abriß einzelner Kapillaren führte. Die bei dieser Spaltbreite erhaltenen Fasern wurden nach dem vollständigen Auswaschen, Präparieren und Trocknen bei 100°C textilphysikalischen Prüfungen unterzogen. Ferner wurde eine Kardierung vorgenommen und die dabei auftretenden Faserverklebungen ausgezählt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Beispiel 1

Dem Spinnbad des Vergleichsbeispiels 1 wurde ein Kondensat aus 1 Mol Isotridecylalkohol (ITDA) und 10 Molen Ethylenoxid (EO) als nichtionogenes Tensid in einer Konzentration von 10 ppm (Masse) zugesetzt. Es wurde unter den gleichen Bedingungen wie in dem Vergleichsbeispiel 1 gesponnen. Es zeigte sich, daß die Spaltbreite weiter verringert werden konnte. Die minimal einstellbare Spaltbreite wurde zu 3 mm festgestellt, ohne daß es dabei schon zu einer Beeinträchtigung des Spinnprozesses kam.

Beispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurde das ITDA/EO-Kondensat während der Lösungszubereitung in einer Menge von 30 ppm (Masse), bezogen auf Lösung zugegeben. Auch hierbei konnte im Vergleich zu der tensidfreien Fahrweise der kritische Minimalabstand Düse-Badoberfläche von 6 mm auf 3 mm verringert werden.

Beispiel 3

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurde der Abstand Düse-Fällbadoberfläche wie im Vergleichsbeispiel 1 bei 6 mm belassen. An den erhaltenen Fasern wurden nach dem vollständigen Auswaschen, Präparieren und Trocknen bei 100°C die gleichen Prüfungen wie an

den Fasern des Vergleichsbeispiels 1 vorgenommen. Die erhaltenen Zahlenwerte sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Aus dem Vergleich dieser Werte mit denen des Vergleichsbeispiels 1 ist ersichtlich, daß die Gleichmäßigkeit der textilphysikalischen Eigenschaften, die sich in den jeweiligen Variationskoeffizienten widerspiegeln, durch den Tensidzusatz zunimmt. Am besten ist der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens am Anstieg der Schlingenfestigkeit erkennbar. Während bei den Faserproben des Vergleichsbeispiels Fasern mit Schlingenfestigkeiten des Wertes 0 feststellbar waren, wurden diese bei den Fasern dieses Beispiels nicht festgestellt. Dies wirkte sich auf den Durchschnittswert der Schlingenfestigkeit und auch auf den Variationskoeffizienten aus. Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erreichte Verbesserung der Produktqualität ist auch aus den Verklebungen des kardierten Materials erkennbar.

Vergleichsbeispiel 2

Eine 13%-ige Celluloselösung in N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat wurde mit einer Spinn geschwindigkeit von 36 m/min aus einem wässrigen Fällbad mit 25 Masse-% NMMO ersponnen. Es wurde eine Düse mit einem Lochabstand von 0,3 mm und einer Lochdicke von $11,1 \text{ mm}^{-2}$ benutzt. Der Luftspalt wurde dabei solange verringert, bis sich eine merkliche negative Beeinflussung einstellte. Diese wurde bei einer Luftspaltbreite von 6 mm festgestellt und äußerte sich durch zeitweises Verkleben mehrerer Kapillaren und Störungen des Spinnvorgangs infolge von entstehenden Turbulenzen, was letztlich zum Abriß einzelner Kapillaren führte. An den ersponnenen Fasern wurden die gleichen Prüfungen wie in Vergleichsbeispiel 1 vorgenommen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

Beispiel 4

Es wurde wie im Vergleichsbeispiel 2 gearbeitet, jedoch wurden dem Spinnbad 50 ppm (Masse) Dimethyldioctadecylammoniumchlorid (DMDDAC) als kationisches Tensid zugesetzt. Es wurde unter den in

- 7 -

Vergleichsbeispiel 2 genannten Bedingungen gesponnen, wobei die Luftspaltbreite verringert wurde. Die minimal einstellbare Spaltbreite, bei der noch keine Beeinträchtigung des Spinnprozesses beobachtet wurde, ergab sich zu 4mm.

Die ersponnenen Fasern wurden den gleichen Prüfungen wie beim Vergleichsbeispiel 2 unterzogen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

Vergleichsbeispiel 3

Eine 11%-ige Celluloselösung in NMMO-MH wurde mit einer Spinn- geschwindigkeit von 30 m/min aus einem wässrigen Fällbad mit 30 Masse-% NMMO ersponnen. Es wurde eine Düse mit einem Lochabstand von 0,6 mm und einer Lochdicke von $2,77 \text{ mm}^{-2}$ benutzt. Der Luftspalt wurde dabei soweit verringert, bis sich eine merkliche negative Beeinflussung einstellte. Diese wurde bei einer Luftspaltbreite von 8 mm festgestellt und äußerte sich durch Störungen des Spinnvorgangs infolge von Turbulenzen, was letztendlich zum Abriß einzelner Kapillaren führte. An den noch nicht negativ beeinflussten Fasern wurden die gleichen Prüfungen wie in Vergleichsbeispiel 1 vorgenommen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

Beispiel 5

Es wurde wie in Vergleichsbeispiel 3 gearbeitet, jedoch wurden dem Spinnbad 50 Masse-ppm Natriumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure (DDBSS) als anionisches Tensid zugesetzt. Während des Spinnens wurde die Luftspaltbreite fortlaufend verringert. Die minimal einstellbare Spaltbreite, bei der es noch nicht zu einer Beeinträchtigung des Spinnprozesses kam, wurde zu 4 mm festgestellt. Es wurden die gleichen Faseruntersuchungen wie in Vergleichsbeispiel 3 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

TABELLE

Parameter, Einheit	Vergl.-Beisp. 1	Beisp. 3	Vergl.-Beisp. 2	Beisp. 4	Vergl.-Beisp. 3	Beisp. 5
Trockenfestigkeit, cN/tex	41,2	43,8	41,8	42,9	43,6	45,3
Variationskoeffizient, %	20,4	13,6	18,3	11,5	20,3	10,5
Naßfestigkeit, cN/tex	34,2	35,3	33,2	34,8	36,2	37,4
Variationskoeffizient, %	22,8	14,8	20,8	12,3	16,5	16,0
Dehnung trocken, %	14,3	14,2	13,7	14,0	14,0	14,6
Dehnung naß, %	15,8	15,3	14,8	15,2	14,9	15,2
Schlingenfestigkeit, cN/tex	12,7	14,6	13,5	15,6	12,5	14,2
Variationskoeffizient, %	26,6	14,8	21,0	13,5	19,6	11,5
Ausgezählte Verklebungen pro 500 g kardiertes Material	13	4	14	6	12	7

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper, insbesondere von Fasern und Filamenten, durch
 - a) Auflösen von Cellulose in einer wässrigen Lösung eines tertiären Aminoxids, insbesondere des N-Methylmorpholin-N-oxids, und
 - b) Extrudieren der Celluloselösung durch ein Formwerkzeug über einen Luftspalt in ein Fällbad unter Ausfällung der Formkörper, wobei die Celluloselösung und/oder das Fällbad ein Tensid enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Stufe b) mit einem Tensidgehalt c der Celluloselösung und/oder des Fällbads in dem Bereich $100 \text{ ppm} > c \geq 5 \text{ ppm}$ und mit einer Luftspaltbreite in dem Bereich von 2 bis 20 mm arbeitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Tensidgehalt c in dem Bereich von 8 bis 70 ppm liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Celluloselösung mit einem Tensidgehalt c in dem Bereich $70 \text{ ppm} > c \geq 30 \text{ ppm}$ arbeitet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Luftspaltbreite in dem Bereich von 2 bis 8 mm liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einem gegenseitigen Abstand der Lösungsstrahlen am Ausgang des Formwerkzeugs in dem Bereich von 0,22 bis 0,7 mm arbeitet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Tensid vor der Stufe a) der Cellulose oder

- 10 -

in der Stufe a) oder zwischen den Stufen a) und b) zusetzt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Tensid in oder nach der Stufe b) zusetzt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man ein nichtionogenes Tensid einsetzt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Fällbad aus der Stufe b) zu einem gereinigten wasserhaltigen Aminoxyd regeneriert, das man in Stufe a) wieder einsetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das Tensid im Zuge der Regeneration des Fällbades von der Aminoxyd-Lösung abtrennt und in der Stufe b) wieder einsetzt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Celluloselösung durch ein Formwerkzeug mit einer Lochdicke in dem Bereich von 1,8 bis 20 mm⁻² extrudiert.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/DE 99/02977

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 D01F2/00 D01F13/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 16063 A (CHEMIEFASER LENZING AG ;EIBL MARKUS (AT); FIRGO HEINRICH (AT)) 15 June 1995 (1995-06-15) cited in the application the whole document -----	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 February 2000

Date of mailing of the international search report

15/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I ion on patent family members

ional Application No

/DE 99/02977

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9516063 A	15-06-1995	AT 249893 A	15-12-1994
		AT 147801 T	15-02-1997
		AU 688434 B	12-03-1998
		AU 1216395 A	27-06-1995
		BR 9406828 A	02-04-1996
		CA 2155550 A	15-06-1995
		DE 4499906 D	21-12-1995
		DE 59401605 D	27-02-1997
		EP 0683827 A	29-11-1995
		ES 2097066 T	16-03-1997
		FI 953773 A	09-08-1995
		GB 2290049 A, B	13-12-1995
		GR 3022300 T	30-04-1997
		HR 940964 A	31-10-1996
		JP 2768835 B	25-06-1998
		JP 8508555 T	10-09-1996
		NO 953119 A	09-08-1995
		SI 683827 T	31-10-1997
		TR 27792 A	29-08-1995
		US 5653931 A	05-08-1997
		ZA 9409474 A	11-08-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/02977

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 D01F2/00 D01F13/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 D01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ²	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 95 16063 A (CHEMIEFASER LENZING AG ;EIBL MARKUS (AT); FIRGO HEINRICH (AT)) 15. Juni 1995 (1995-06-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

² Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Februar 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/02/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

/DE 99/02977

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9516063 A	15-06-1995	AT 249893 A	15-12-1994
		AT 147801 T	15-02-1997
		AU 688434 B	12-03-1998
		AU 1216395 A	27-06-1995
		BR 9406828 A	02-04-1996
		CA 2155550 A	15-06-1995
		DE 4499906 D	21-12-1995
		DE 59401605 D	27-02-1997
		EP 0683827 A	29-11-1995
		ES 2097066 T	16-03-1997
		FI 953773 A	09-08-1995
		GB 2290049 A, B	13-12-1995
		GR 3022300 T	30-04-1997
		HR 940964 A	31-10-1996
		JP 2768835 B	25-06-1998
		JP 8508555 T	10-09-1996
		NO 953119 A	09-08-1995
		SI 683827 T	31-10-1997
		TR 27792 A	29-08-1995
		US 5653931 A	05-08-1997
		ZA 9409474 A	11-08-1995